

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (I)

7a.

IVAN SLÁVIK

Laboratórium celulózy pri Ústave chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

O sulfítovom varení drevných surovín za účelom získania celulóзовých vlákien existuje veľmi rozsiahla literatúra. Od počiatkov tohto výrobného postupu až dodnes objavovali sa stále novšie a novšie hladiská na niektorý zjav, odohrávajúci sa pri tomto postupe, a časom sa objavili aj nové otázky, vyžadujúce objasnenie. Po niektorej stránke je sulfítový varný proces objasnený pomerne dokonale, avšak nemožno tvrdiť, že by už bol po každej stránke objasnený. Vo veľmi mnohých prácach je napr. prepracovaná otázka varenia papiernickej celulózy a dobre sú známe možné vplyvy na kvalitu, najmä na pevnosť, ďalej na bieliteľnosť a na výťažok. Nemožno to však tvrdiť aj o varení celulózy určenej na chemické spracovanie. Tu nachádzame v svetovej literatúre okrem celkom všeobecných údajov o nevyhnutnosti rovnomerného odvarenia a pod. veľmi málo prác osvetľujúcich sulfítový spôsob po stránke možnosti získania najlepšej kvality. Takmer nič nie je známe o tom, ako sa majú viesť jednotlivé operácie sulfítovej várky a aké podmienky sa majú dodržiavať, aby sa dosiahla najlepšia kvalita.

Prvá fáza sulfítovej várky — nasiaknutie štiepok varnou kyselinou alebo impregnácia — je predmetom mnohých prác, avšak ani z jednej nevyplýva, aké majú byť podmienky tohto stupňa, aby nasiaknutie bolo dostatočné pre ďalšiu fázu varenia — sulfonáciu — a aby sa dosiahlo požadované rovnomerné odvarenie čiže rýchle a rovnomerné rozpúšťanie lignínu aj vo vnútri štiepok. Podobne aj o sulfonácii mnoho poznáme z literatúry, avšak nikde nenájdeime údaje o tom, ako prebieha sulfonácia pri rôznych podmienkach a ako treba viesť várku, aby sulfonácia prebehla rýchle a dokonale, a tým bolo umožnené dobré rozpúšťanie lignínu a rovnomerné odvarenie.

O kondenzácii lignínu pri sulfítovej várke, o príčinách jej vzniku nájdeme v literatúre pomerne viac. Avšak ani tu nie sú dostatočné údaje o tom, ako jednotlivé faktory sulfítovej várky vplývajú na sklon k takejto kondenzácii a ako možno kondenzácii zabrániť.

O tom, ako vplývajú podmienky varenia na jednotlivé konštanty odvarenej celulózy, napr. na α -celulózu, stratu máčaním, pentózy, tak isto sú v literatúre len veľmi nedostatočné údaje. O vplyve podmienok varenia na polydisperzitu celulózy, ktorá je jednou z najdôležitejších vlastností chemických celulóz, nenachádzame v literatúre prakticky nič.

Vytýčili sme si úlohu vniesť svetlo do týchto otázok a preskúmať vplyv základných podmienok sulfítovej várky, t. j. teploty, pomeru množstva dreva

k objemu varnej kyseliny a zloženia varnej kyseliny na priebeh jednotlivých fáz várky, ako aj na dosiahnutý výsledok, aby sme získali aspoň základ pre ich dokonalejšie rozriešenie.

Impregnácia

Rýchlosť prenikania varnej kyseliny do štiepok čiže impregnáciu sledovali viacerí autori so zameraním na zistenie vplyvu doby, tlaku, prenikania zložiek varnej kyseliny do dreva a čiastočne aj teploty. Našou úlohou bolo preskúmať rýchlosť impregnácie v závislosti najmä od teploty, aká sa vyskytuje na začiatku sulfitovej várky, ďalej od pomeru drevo kyselina a konečne aj od zloženia varnej kyseliny.

Prenikanie možno sledovať viacerými spôsobmi. Schwalbe [1] a Schmidt [2] sledovali postup prenikania jednak vážkove, t. j. vážením štiepok s nasiaknutou kyselinou, jednak sledovali napučíavanie skúšobných teliesok z dreva, vyrezaných v podobe malých kociek. Wurz [3] sledoval prenikanie z poklesu hladiny varnej kyseliny v uzavretej nádobe podľa stavoznaku, pričom na urýchlenie prenikania používal rôzny tlak. My sme volili prvý spôsob, takže sme po určitej dobe pôsobenia nadbytočnú varnú kyselinu zo štiepok zliali a štiepky sme odvážili spolu so vsiaknutou varnou kyselinou. Rozdiel vo váhe v porovnaní s pôvodnou suchou váhou sme vyjadrili ako percento nasiaknutia.

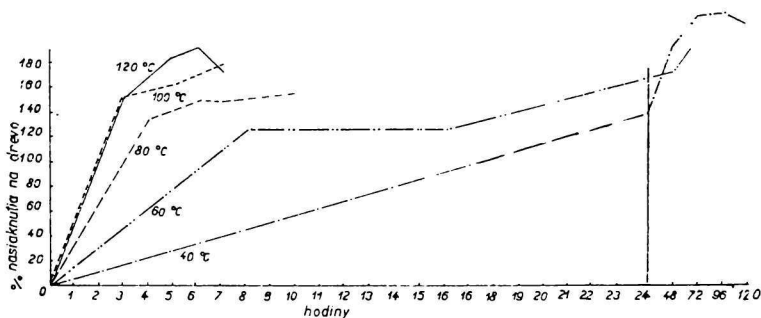


Diagram 1. Nasiaknutie dreva varnou kyselinou pri rôznych teplotách. Smrek, varná kyselina $\pm 5\%$ SO₂, $\pm 1\%$ CaO.

Keďže nám išlo o zistenie priebehu nasiaknutia, ako sa odohráva pri praktickom varení, použili sme štiepky tak, ako sa používajú vo veľkovýrobe, t. j. bez triedenia podľa veľkosti alebo bez oddelenia jadra a beli, ktoré ako je známe, nasávajú varnú kyselinu dosť rozdielne. Vlhkosť štiepok pri pokusoch bola v medziach asi 20—25%, čiže išlo o dobre preschnuté drevo. Na urýchlenie prenikania nepoužili sme nijaké zákroky, napr. evakuovanie alebo parenie, takže možno povedať, že podmienky pre nasiaknutie boli nepriaznivé.

Pre pokusy zamerané na zistenie vplyvu teploty a pomeru drevo kyselina sme použili len smrekové drevo a varnú kyselinu s obsahom asi 5% SO₂ a asi 1% CaO. Pre pokusy s varnou kyselinou rôzneho zloženia sme okrem smrekového dreva použili aj bukové a topolové drevo. Zo všetkých pokusov vykonaných v rámci tejto práce len niektoré sme robili dvojmo, a keďže sme pri takýchto paralelných pokusoch dostali dobre súhlasiace hodnoty, väčšinu pokusov sme robili len raz.

Tab. 1. Vplyv teploty na nasiaknutie štiepok. Smrekové drevo, vlhkosť 20—25%, varná kyselina asi 5% SO₂, asi 1% CaO

množstvo vsiaknutej varnej kyseliny, percento na a. s. drevo															
hodiny	2	3	4	5	6	8	9	10	16	24	48	72	96	120	600
teplota															
20° C															207
40° C										139	196	217	218	211	
60° C			133		149	148	122		126	157	177	198	195		
80° C			164	161	185	178	154	157							
100° C	141	152	164	161	185	178	154	157							
120° C	147	152	159	184	191	173									

Tieto pokusy sme robili v tlakových nádobách, a to do teploty 40° C v prachovniciach so zabrušenou zátkou, pevne previazanou. Štiepky sme pevne natlačili a zaliali varnou kyselinou tak, aby boli v nej úplne ponorené. Zahrievali sme vo vzdušnom termostate (sušiarňi). Od teploty 60° C vyššie sme pokusy robili v rúrových autoklávoch upevnených v otáčavom ráme, v presne temperovanom olejovom kúpeli. Pomer dreva k varnej kyseline bol vo všetkých prípadoch asi 1 : 8.

Je zrejmé, že pri vyšších teplotách mohol tu okrem teploty vplývať na rýchlosť nasiaknutia aj tlak. Keďže nám však išlo o zistenie rýchlosti nasiaknutia pri podmienkach, aké sa vyskytujú pri praktickom varení, nepokúsili sme sa skúmať oddelene vplyv teploty a tlaku.

Množstvo kyseliny vsiaknutej do dreva je podstatne vyššie, ako udáva napr. Schwalbe [1] pre dobrú impregnáciu. Z objemovej váhy smrekového dreva vyplýva, že na vyplnenie pórov v dreve by bolo treba asi 240% varnej kyseliny na váhu absolútne suchej drevnej hmoty. V praxi sa takéto nasiaknutie v počiatočnom štádiu varenia nikdy nepozoruje a až po veľmi dlhej dobe stúpne nasiaknuté množstvo na výšku okolo 200%, zrejme postupným napučíavaním drevnej hmoty. Keď však súčasne prebieha už aj rozpúšťanie drevnej hmoty, napr. v prípade vyšších teplôt, nasiaknutie vôbec nedosiahne túto výšku a s postupujúcim rozpúšťaním opäť poklesne.

Otázkou je, čo možno pokladať za znak dobrej impregnácie. Rozhodne bude toto percento nie okolo 100%, ako predpokladá Schwalbe, ale vyššie. Podľa väčšiny našich pokusov sa zdá, že znakom dobrého nasiaknutia, bez toho, že by bolo už nastalo podstatnejšie napučovanie drevnej hmoty, je výška asi 150—160%.

Ak porovnáme dobu potrebnú na dosiahnutie takéhoto stupňa nasiaknutia pri rôznych teplotách, dostaneme obraz o vplyve teploty na rýchlosť (tab.2). Ak pre rýchlosť pri 40° C dosadíme hodnotu 1, bude relatívna rýchlosť pri iných teplotách táto:

Tab. 2. Doba potrebná na nasiaknutie po výšku 150—160% varnej kyseliny na a. s. drevo pri rôznej teplote a relatívna rýchlosť

teplota °C	40	60	80	100	120
hodiny	36	24	6	3	2,5
relatívna rýchlosť	1	1,5	6	12	14,5

Z týchto čísel je dostatočne jasný rozhodujúci vplyv teploty na rýchlosť impregnácie a najmä to, že pri teplotách do 80° C je rýchlosť nasiaknutia pomerne malá, z čoho vyplýva požiadavka pri varení zdvihnúť teplotu čo najrýchlejšie nad túto hranicu, pokiaľ možno až blízko k maximálnej teplote prípustnej pre túto fázu varenia, totiž 115—120° C.

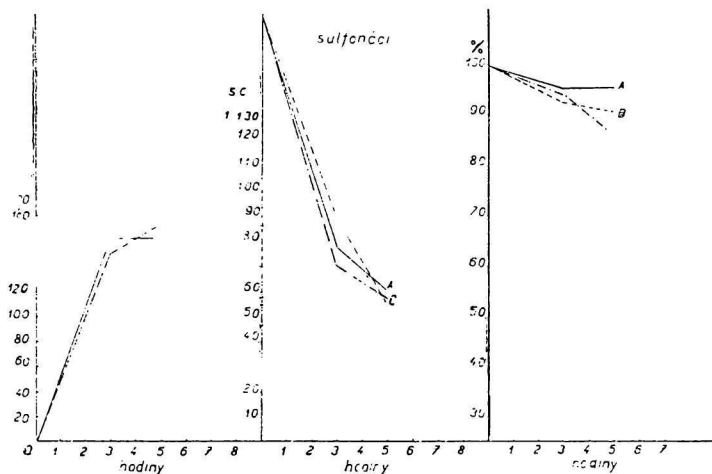


Diagram 2. Nasiaknutie, sulfonácia a rozpúšťanie drevnej hmoty pri rôznom pomere váhy dreva a objemu varnej kyseliny. A = pokus č. 8, pomer 1 : 4; B = pokus č. 9, pomer 1 : 5,5; C = pokus č. 10, pomer 1 : 8,0.

Vplyv rôzneho pomeru váhy dreva k objemu varnej kyseliny sme skúmali so smrekovým drevom a varnou kyselinou toho istého zloženia menením pomeru 1 4, 1 5,5 a 1 8 ako pri predchádzajúcich pokusoch. Pribeh nasiaknutia sme sledovali 3 a 5 hodín pri 100° C, okrem 1 hodiny potrebnej na vyhriatie. Výsledky udáva tab. 3 a diagram 2.

Tab. 3. Nasiaknutie dreva varnou kyselinou pri rôznom pomere drevo kyselina, percento na a. s. drevo, 100° C

pomer váhy dreva k objemu varnej kyseliny	1 4	1 5,5	1 8
po 3 hod.	161	162	150
po 5 hod.	162	162	172

Menenie pomeru drevo kyselina teda prakticky nič nemení na množstve vsiaknutom do dreva po dobe, ktorá je pri 100° C podľa vyššie uvedeného potrebná na dobrú impregnáciu. Výkyvy pri pomere 1 8 sú v rámci presnosti tohto stanovenia. Pre výrobnú prax chemickej celulózy to znamená, že silnejšie naplnenie varákov drevom a tým zníženie pomeru drevo kyselina nemá nepriaznivý vplyv na prvú fázu várky, t. j. na fázu impregnácie.

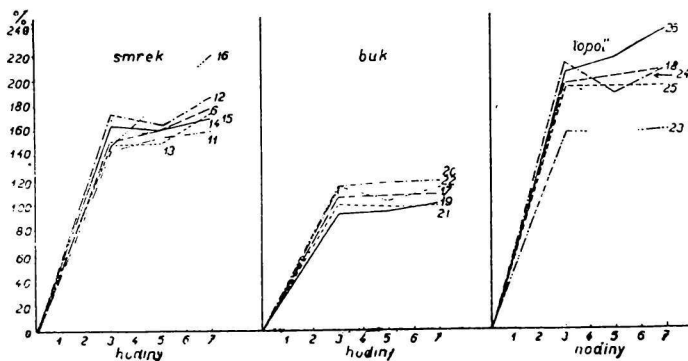


Diagram 3. Nasiaknutie štiepok pri 100° C varnou kyselinou rôzneho zloženia. Percento nasiaknutej varnej kyseliny na váhu dreva:

Smrek:		Buk:		Topol:	
6:4,44%	SO ₂ 0,84%	CaO 17:4,83%	SO ₂ 0,95%	CaO 18:4,57%	SO ₂ 0,98%
11:3,55%	SO ₂ 1,12%	CaO 19:3,17%	SO ₂ 1,03%	CaO 23:3,17%	SO ₂ 1,03%
12:8,10%	SO ₂ 1,20%	CaO 20:5,44%	SO ₂ 0,52%	CaO 24:5,44%	SO ₂ 0,52%
13:3,27%	SO ₂ 0,45%	CaO 21:3,58%	SO ₂ bez	CaO 25:3,58%	SO ₂ bez
14:4,99%	SO ₂ 0,34%	CaO 22:4,48%	SO ₂ bez	CaO 26:4,48%	SO ₂ bez
15:3,36%	SO ₂ bez				
16:5,08%	SO ₂ bez				

Vplyv rôzneho zloženia varnej kyseliny sme preskúšali na smrekovom, bukovom a topoľovom dreve, pri pomere drevo kyselina asi 1 : 8 a pri 100° C za dobu 3—5—7 hodín, s kyselinami s obsahom SO₂ asi od 3,0% až asi do 8% a s obsahom CaO od 0 až asi do 1%. Pritom sa ukázalo, že bukové drevo priberie maximálne len asi 100% svojej váhy na varnej kyseline, kým topoľové drevo je schopné prijať až 200% svojej váhy. Tieto hodnoty dobre súhlasia s objemovou váhou týchto dvoch druhov dreva v pomere k smrekovému drevu. Výsledky sú v tab. 4 a na diagrame 3.

Tab. 4. Nasiaknutie rôzneho druhu dreva varnou kyselinou rôzneho zloženia pri teplote 100° C, percento na a. s. drevo

druh dreva	varná kyselina		po 3 hod.	po 5 hod.	po 7 hod.
	% SO ₂	% CaO			
smrek	3,36	0	—	161	170
	3,27	0,41	149	150	174
	3,55	1,12	144	154	160
	5,08	0	151	—	221
	4,99	0,34	165	161	171
	4,44	0,84	152	161	178
buk	8,10	1,20	178	163	187
	3,58	0	100	99	99
	3,17	1,03	93	95	102
	4,48	0	114	104	114
	5,44	0,52	114	118	119
	4,83	0,95	107	107	108
topoľ	3,58	0	194	193	195
	3,17	1,03	156	156	159
	4,48	0	206	217	240
	5,44	0,52	213	189	208
	4,57	0,98	196	202	208

S varnou kyselinou, obsahujúcou menej SO₂ (asi 3%), avšak obvyklé množstvo CaO, t. j. asi 1%, ani v jednom prípade nedosiahne nasiaknutie po 3 hodinách výšku, ktorú by bolo možné považovať za dostatočnú. Pri tej istej koncentrácii SO₂, avšak s klesajúcim obsahom CaO sa nasiaknutie zvyšuje, a to najzreteľnejšie v prípade topoľového dreva. Pri obsahu SO₂ asi 5% nevidieť taký zreteľný rozdiel v nasiaknutí, keď CaO klesne z ± 1% na 0,3—0,5%. Je tu však zrejmé stúpnutie pri obsahu CaO = 0. Zvýšením SO₂ na 8,10% stúplo nasiaknutie v prípade smrekového dreva veľmi zreteľne.

Z týchto výsledkov vyplýva, že so slabšou varnou kyselinou pri normálnom obsahu vápna nebude stačiť doba 3 hodín na dobré preniknutie štiepok a že v praxi bude treba túto dobu predĺžiť alebo teplotu impregnácie zvýšiť nad 100° C. Znížením obsahu vápna možno očakávať mierne zrýchlenie impregnácie.

Zvýšením obsahu SO_2 zlepši sa podstatne prenikanie varnej kyseliny do štiepok, takže už asi pri 5% SO_2 úplne stačia 3 hodiny pri 100°C a pri 8% SO_2 bude stačiť aj kratšia doba pri tejto teplote.

Sulfonácia

Priebeh sulfonácie sme skúmali v závislosti od tých istých faktorov ako v prípade impregnácie, totiž pri tých istých pokusoch, pri ktorých sme zisťovali nasiaknutie dreva varnou kyselinou, zisťovali sme aj postup viazania síry na lignín. To znamená, že sme s várkami nepokračovali až do úplného rozvarenia, ale sme ich prerušili pred dosiahnutím bodu rozvlákniteľnosti. V prípade nízkych teplôt ($20\text{--}60^\circ \text{C}$), kde šlo o zahrievanie po veľmi dlhú dobu, prebiehalo

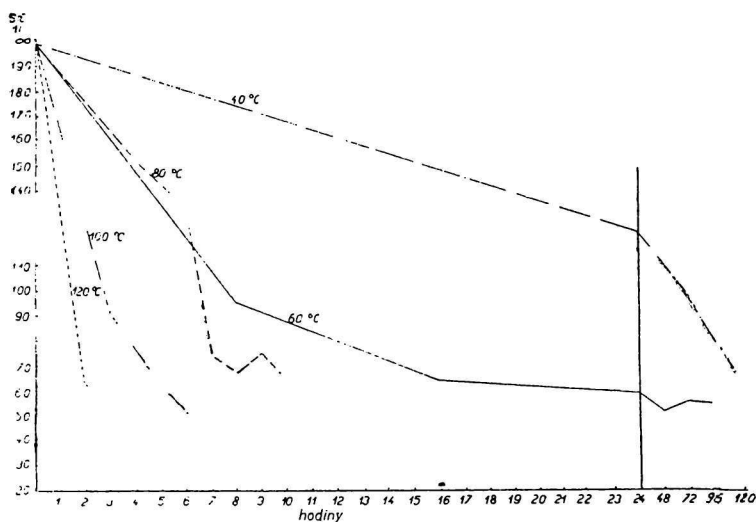


Diagram 4. Pomer S:C v dreve pri rôznej teplote. Smrek, varná kyselina $\pm 5\% \text{SO}_2$, $\pm 1\% \text{CaO}$.

pôsobenie varnej kyseliny v pokoji, t. j. bez vzájomného pohybu varnej kyseliny a štiepok, kým od teploty 80°C vyššie sa rúrové autoklávy zahrievali v olejovom kúpeli za otáčania.

Stupeň sulfonácie lignínu sme určovali prepočítaním obsahu síry na obsah lignínu, pričom molekulový pomer S : C sme počítali za predpokladu, že v ligníne je 64% uhlíka. Štiepky sme po zahrievaní premývali destilovanou vodou, opätovne nechali stáť 1—2 hodiny a zlievali vodu, dokiaľ sme nedosiahli neutrálnu reakciu a dokiaľ voda už neobsahovala kyslíčnik siričitý. Tento sme zisťovali okysličením peroxidom vodíka, okyslením kyselinou solnou a zrážaním chloridom bárnatým. Štiepky sme po vysušení rozomleli, triedili na sítach a múčku

sme použili na stanovenie lignínu a síry. Lignín sme určovali obvyklým vážkovým spôsobom po hydrolýze 72% kyselinou sírovou, obsah síry sme zrážali ako síran bárnatý po úplnom zoxydovaní kyselinou dusičnou.

Tab. Priebeh sulfonácie smrekového dreva pri rôznej teplote, s varnou kyselinou o obsahu asi 5% SO₂ a asi 1% CaO

		na 1 S pripadá C v ligníne													
hodiny	2	3	4	6	8	10	16	24	48	72	96	120	600		
teplota															
20° C														91	
40° C								126		90	78	64			
60° C							64	59	52		55				
80° C			152		133	74	67	64							
100° C		91		64		43									
120° C	63	56	36	32	33	35									

Sulfonácia sa teda prejavila už aj pri teplote 20° C po dlhej dobe, a to v pomerne značnej miere. Ak opäť prepočítame relatívnu rýchlosť viazania síry na lignín v pomere k rýchlosti pri 40° C, dostaneme tento obraz:

Tab. 6. Relatívna rýchlosť sulfonácie pri rôznych teplotách

teplota	40° C	60° C	80° C	100° C	120° C
doba na dosiahnutie pomeru S : C = 1 : 64; hod.	120	16	10		
relatívna rýchlosť	1		12	24	60

Závislosť rýchlosti sulfonácie od teploty je teda značná. Až pri teplote 120° C je táto rýchlosť taká, že možno pri nej dosiahnuť stupeň sulfonácie aspoň 1 : 50, potrebný na rozpúšťanie lignínu [4], za dobu, ktorá býva pri sulfitovom varení k dispozícii. Ak porovnáme krivku nasiaknutia pri 120° C s krivkou sulfonácie, vidíme, že od nasiaknutia na 150—160% až po dosiahnutie dobrého priemerného stupňa sulfonácie stačí asi 1 hodina. Potreba predĺžiť v praxi túto dobu vyplýva z okolnosti, že ide práve len o priemer, pričom však povrch štiepok môže byť už omnoho viac sulfónovaný, zatiaľ čo jadro štiepok vo viazaní síry ďaleko zaostáva. Aby sme sa o tomto presvedčili, vykonali sme pokus s odvarením až po čiastočnú rozvlákniteľnosť povrchu štiepok a skúšali sme oddelene 3 frakcie, t. j. vlákna už hneď po várke uvoľnené, ďalej vlákna uvoľnené v rozvlákňovači na vysoké obrátky a konečne nerozvláknené zvyšok.

Tab. Stupeň sulfonácie v rôzne rozvlákiteľných podieloch štiepok. Po varení 10 hod. pri 115° C, varná kys. 5,18% SO₂, 0,30% CaO

	podiel rozvláknený	podiel uvoľnený v rozvlákňovači	podiel nerozvláknený
množstvo a drevo	15,50%	23,2%	12,6%
lignín, %	6,51	10,58	26,44
S C	1 40	1 45	1

V tomto prípade, hoci šlo o veľmi dobrú impregnáciu, t. j. o várku vedenú až do konca pri teplote prípustnej pre fázu impregnácie, stred štiepok v porovnaní s povrchom zaostal vo viazaní síry dosť značne. Nie je teda vôbec možné hovoriť o dobe potrebnej na sulfonáciu, ale treba várku viesť tak, aby boli dané podmienky pre dostatočnú rýchlosť sulfonácie, bez toho, že by vznikli podmienky vedúce ku kondenzácii lignínu vo vnútri štiepok alebo k spätnému vylučovaniu lignínu na povrchu vlákien.

Vplyv rôzneho pomeru drevo kyselina sme skúšali pri tých istých pokusoch, pri ktorých sme zisťovali priebeh nasiaknutia aj so zameraním na sulfonáciu (tab. 8).

Tab. 8. Pomer S C pri rôznom pomere drevo kyselina, pri 100° C; smrekové drevo

drevo : kyselina	1 4	1	1 8
po 3 hod.		88	70
po 5 hod.	60	56	

Výsledky sú na diagrame 2.

Zníženie pomeru drevo kyselina nemá teda za následok podstatné zníženie rýchlosti sulfonácie, čiže ani z hľadiska sulfonácie nie je chybou silnejšie naplnenie varákov drevom. Prirodzene treba podotknúť, že toto možno tvrdiť len pre použité zloženie varnej kyseliny, t. j. asi 5% SO₂ a asi 1% CaO, a nijako nechceme tvrdiť, že by toto malo platiť aj v prípade slabšej varnej kyseliny, ktorý sme pri našich pokusoch nepreskúšali.

Podobne sme preskúšali aj vplyv rôzneho zloženia varnej kyseliny na rýchlosť sulfonácie pri 100° C s drevom smrekovým, bukovým a topoľovým.

Tab. 9. Priebeh sulfonácie smrekového, bukového a topoľového dreva s varnou kyselinou rôzneho zloženia pri 100° C; S C

druh dreva	varná kyselina		po 3 hod.	po 5 hod.	po 7 hod.
	% SO ₂	% CaO			
smrek	3,36	0	95	85	77
	3,27	0,41	71	63	49
	3,55	1,12	91	63	55
	5,0	0	92	—	56
	4,99	0,34	63	51	41
	4,44	0,84	91	64	43
	8,10	1,20	60	39	32
buk	3,58	0	95	74	61
	3,17	1,03	162	113	77
	4,48	0	73	57	23
	5,44	0,52	68	35	37
	4,83	0,95	76	45	34
topoľ	3,58	0	91	82	27
	3,17	1,03	177	69	58
	4,48	0	76	67	63
	5,44	0,52	58	46	34
	4,57	0,98	58	53	36

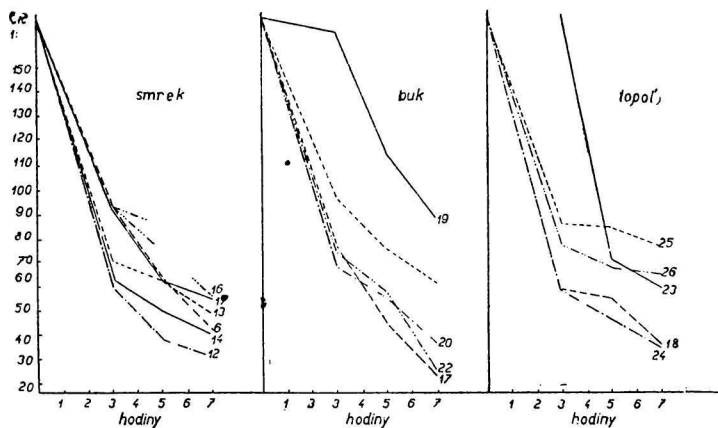


Diagram 5. Sulfonácia pri 100° C s varnou kyselinou rôzneho zloženia. Pomer S C v dreve.

Smrek:			Buk:			Topoľ:		
16:4,44%	SO ₂	0,84% CaO	17:4,83%	SO ₂	0,95% CaO	18:4,57%	SO ₂	0,98% CaO
11:3,55%	SO ₂	1,12% CaO	19:3,17%	SO ₂	1,03% CaO	23:3,17%	SO ₂	1,03% CaO
12:8,10%	SO ₂	1,20% CaO	20:5,44%	SO ₂	0,52% CaO	24:5,44%	SO ₂	0,52% CaO
13:3,27%	SO ₂	0,41% CaO	21:3,58%	SO ₂	bez CaO	25:3,58%	SO ₂	bez CaO
14:4,99%	SO ₂	0,34% CaO	22:4,48%	SO ₂	bez CaO	26:4,48%	SO ₂	bez CaO
15:3,36%	SO ₂	bez CaO						
16:5,00%	SO ₂	bez CaO						

Pozoruhodné v týchto výsledkoch je, že varná kyselina neobsahujúca vápno dáva v prípade smrekového a topoľového dreva nižší stupeň sulfónovania ako kyselina s tým istým obsahom SO_2 , avšak obsahujúca vápno. Toto možno vysvetliť tým, že štiepky varené bez obsahu CaO boli tmavšie zafarbené a obsahovali pomerne mnoho lignínu. Nastala tu zrejme i napriek nízkej teplote kondenzácia lignínu a tento sa nasulfónoval menej ako lignín nekondenzovaný. V prípade bukového dreva bol obsah lignínu pomerne nižší a sulfonácia prebiehala rýchle aj bez CaO . Zaujímavé je, že zatiaľ čo pri všetkých ostatných pokusoch sa určitá hranica sulfonácie v nerozpustenom podiele ukazovala pri pomere S C asi 1 : 30—33, v prípade buka šiel tento pomer až po 1 : 23 po zahrievaní s kyselinou bez vápna. Zdá sa, že toto potvrdzuje tvrdenie Rozenbergerovo [5], že kondenzovaný lignín potrebuje vyšší stupeň sulfonácie na rozpustenie, je teda možný vyšší stupeň sulfonácie i v tuhej fáze. Aj tu sa dá z tmavšej farby štiepok predpokladať, že lignín aj v prípade buka bol s varnou kyselinou bez vápna kondenzovaný. K otázke obsahu lignínu pri týchto pokusoch sa ešte vrátíme.

Koncentrácia SO_2 vo varnej kyseline pri rovnakom obsahu vápna má veľmi zrejmy vplyv v tom zmysle, že so stúpajúcou koncentráciou stúpa rýchlosť sulfonácie. Tak isto je zrejmy, aj keď menší, urýchľovací vplyv klesajúceho množstva zásady vo varnej kyseline pri rovnakej koncentrácii SO_2 .

Rozpúšťanie drevnej hmoty

Pri uvedených pokusoch sme súčasne sledovali aj rozpúšťanie drevnej hmoty v závislosti od skúmaných podmienok, t. j. od teploty, pomeru drevo : kyselina a od zloženia varnej kyseliny po rôzne dlhú dobu. Výsledky uvádzame v tab. 10, 11, 12 a na diagramoch 6, 7.

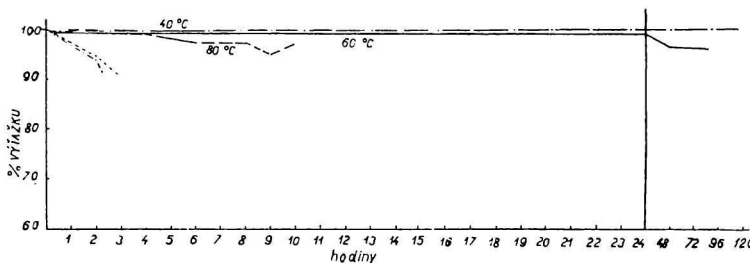


Diagram 6. Výťažok z dreva pri rôznej teplote. Smrek, varná kyselina $\pm 5\% \text{SO}_2$, $\pm 1\% \text{CaO}$.

Tab. 10. Rozpúšťanie drevnej hmoty v závislosti od teploty, smrekové drevo, pomer drevo kyselina asi 1 : 8, varná kyselina s obsahom asi 5% SO₂ a asi 1% CaO, percento nerozpusteného zvyšku

hodiny	2	3	4	6	8	9	10	16	24	48	72	96	120	600
teplota														
20° C														99,4
40° C														
60° C														
80° C			99,4		98,3	97,5	97,4							
100° C	94,8	90,6		88,8	83,0	80,2								
120° C	93,3	83,5	78,1		70,5	67,9								
									100	99,1	96,2	95,6	100	

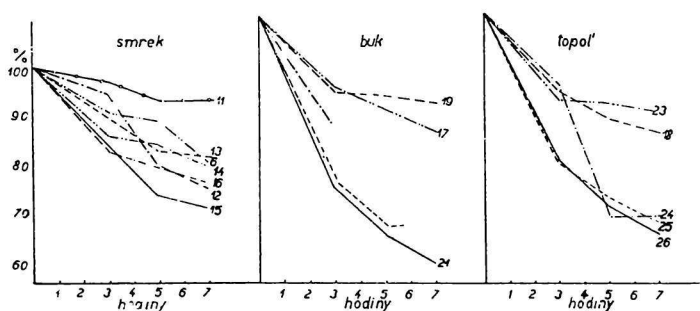


Diagram Výťažok z dreva pri 100° C s varnou kyselinou rôzneho složenía. Percento výťažku.

Smrek:	Buk:	Topol':
6:4,44% SO ₂ 0,84% CaO	17:4,83% SO ₂ 0,95% CaO	18:4,57% SO ₂ 0,98% CaO
11:3,55% SO ₂ 1,12% CaO	19:3,17% SO ₂ 1,03% CaO	23:3,17% SO ₂ 1,03% CaO
12:8,10% SO ₂ 1,20% CaO	20:5,44% SO ₂ 0,52% CaO	24:5,44% SO ₂ 0,52% CaO
13:3,27% SO ₂ 0,41% CaO	21:3,58% SO ₂ bez CaO	25:3,58% SO ₂ bez CaO
14:4,99% SO ₂ 0,34% CaO	22:4,48% SO ₂ bez CaO	26:4,48% SO ₂ bez CaO
15:3,36% SO ₂ bez CaO		
16:5,00% SO ₂ bez CaO		

Tab. 11. Rozpúšťanie drevnej hmoty v závislosti od pomeru drevo kyselina, smrekové drevo, varná kyselina ± 5% SO₂, ± 1% CaO; nerozpustený zvyšok, percentá

drevo : kyselin	1 : 4	1 : 1	1 : 8
po 3 hod.	95,5	94,2	92,7
po 5 hod.	96,0	91,0	86,1

Výsledky sú na diagrame 2.

Tab. 12. Rozpúšťanie drevnej hmoty v závislosti od zloženia varnej kyseliny pri 100° C

Smrekové, bukové a topolové drevo

percento nerozpusteného zvyšku po zahrievaní (v hod.)

druh dreva	varná kyselina		po 3 hod.	po 5 hod.	po 7 hod.
	% SO ₂	% CaO			
smrek	3,36	0	84,0	73,7	71,2
	3,27	0,41	89,0	83,0	81,0
	3,55	1,12	96,5	93,0	93,0
	5,0	0	83,2		76,0
	4,99	0,34	85,7	83,6	79,8
	4,44	0,84	90,6	88,8	80,2
	8,10	1,20	94,2	79,9	75,3
buk	3,58	0	75,0	65,6	59,2
	3,17	1,03	94,4	93,8	91,7
	4,48	0	76,5	67,3	67,3
	5,44	0,52	87,6	77,1	69,4
	4,83	0,95	95,1	91,0	86,1
topol	3,58	0	80,9	74,6	69,5
	3,17	1,03	92,5	91,8	89,7
	4,48	0	79,3	70,5	65,0
	5,44	0,52	95,1	68,4	68,6
	4,57	0,98	93,8	88,3	85,3

Pri týchto pokusoch išlo vlastne len o počiatočné štádium várky a ani v jednom prípade sme várku nevedli až po úplné rozvláknenie drevnej suroviny. Pri tom všetkom pripisovali sme dôležitosť sledovaniu priebehu rozpúšťania v súvislosti so skúmanými podmienkami aj v tejto fáze várky.

O vplyve teploty na rýchlosť rozpúšťania možno hovoriť vlastne až od teploty 60° C, lebo až pri tejto teplote sa javí postupujúce ubúdanie drevnej suroviny na váhe, hoci súčasne prebiehajúcim viazaním síry a vápna na lignín sa musí váha zvyšovať. Pri nižších teplotách ani po veľmi dlhej dobe sa neprejaví strata na váhe, ktorá by presahovala rámec presnosti zisťovania, resp. výšku vodorozpustných látok v drevnej surovine. Rozpúšťanie drevnej hmoty v rozsahu zodpovedajúcom potrebám praktického varenia začalo sa až pri 100° C a jeho rýchlosť sa zvýšením teploty na 120° C prakticky zdvojnásobila.

Pri rôznom pomere drevo kyselina sa prejavuje zrejмый vplyv zvýšeného množstva kyseliny v zmysle zrýchleného rozpúšťania. Aj keď sa teda neprejavil nijaký vplyv v rýchlosti impregnácie a sulfonácie, zníženie tohto pomeru môže mať vplyv na priebeh várky tým, že znížená rýchlosť rozpúšťania bude vyžadovať zvýšenie teploty na vyrovnanie, aby bolo možné dodržať nezmenenú dobu várky. Iný spôsob vyrovnania spočíva vo zvýšení koncentrácie SO₂ vo varnej kyseline alebo v znížení obsahu CaO, ako vyplýva z ďalšieho.

Stúpajúca koncentrácia SO_2 vo varnej kyseline má zrejmy urýchľujúci vplyv na rozpúšťanie drevnej hmoty, s výnimkou kyselín neobsahujúcich zásadu. K tomuto sa ešte vrátíme. Stúpajúci obsah zásady spomaľuje rozpúšťanie, a to viac v prípade listnáčov ako v prípade smreka. Podľa toho by bola kyselina s vyšším obsahom SO_2 a s menej CaO výhodnejšia pre varenie chemických celulóz po každej stránke: nielenže zvyšuje rýchlosť nasiaknutia a sulfonácie, ale urýchľuje aj rozpúšťanie drevnej hmoty, čiže umožní rovnomerné rozvarenie za pomerne krátku dobu. Je tu však dôležitá otázka, ktorú bolo treba preskúšať, a to, ako sa bude chovať takáto varná kyselina k jednotlivým zložkám dreva, či totiž pri zvýšenej acidite nebude rozpúšťať viac polysacharidov a menej lignínu. Obsah lignínu v štiepkach varených s rôznou varnou kyselinou uvádzame v tab. 13.

Tab. 13. Obsah lignínu v štiepkach v percentách po varení s kyselinou rôzneho zloženia a pri rôznom výťažku

druh dreva	varná kyselina % SO_2	CaO = 0%		CaO = 0,3—0,5%		CaO = $\pm 1\%$	
		výťažok	lignín	výťažok	lignín	výťažok	lignín
		%	%	%	%	%	%
smrek	5,0	83,2	30,8	79,8	26,0	6,79	20,6
				83,6	29,3	7,81	26,5
	3—3,5	71,2	32,5	81,0	28,0	8,02	28,0
buk	5,0	84,0	33,2	83,0	28,2	93,0	27,9
						75,3	24,2
	8,10				79,9	25,7	
topoľ	5,0	67,3	16,2	69,4	12,3	86,1	10,2
		76,5	19,2	77,1	16,0		
	3—3,5	65,4	17,0			91,7	16,2
topoľ	5,0	75,0	17,8				
				68,6	13,5	85,3	12,3
	3—3,5	65,0	16,8	77,1	16,0	89,7	14,8
		79,3	21,8				
		69,5	19,7				
		80,9	21,8				

Aj keď sú tieto výsledky nie vždy presne porovnateľné, lebo sa často vzťahujú na dosť odlišné výťažky, predsa je z nich zrejmy rozdiel v rozpúšťaní zložiek dreva s varnou kyselinou s rôznym obsahom zásady. Predovšetkým je nápadný veľmi vysoký obsah lignínu po varení smrekového dreva s roztokom SO_2 vo vode bez CaO . Tento je vcelku vyšší ako v pôvodnom dreve, čo znamená, že sa polysacharidový podiel dreva rozpúšťal rýchlejšie ako lignín alebo že už pri teplote 100°C mohli vznikať kondenzačné produkty s vlastnosťami lignínu. V prípade listnatého dreva je tento zjav menej výrazný a s postupujúcim odvarovaním obsah lignínu v porovnaní s pôvodným klesá väčšmi ako v prípade smreka.

Ak porovnáme varenie s kyselinou obsahujúcou na jednej strane asi 1% CaO a na druhej strane len 0,3—0,5% CaO, vidíme, že smrekové drevo nevykazuje nijaký podstatný rozdiel. Naproti tomu v prípade listnatého dreva pozorujeme znateľne nižší obsah lignínu v pomere k výťažku po varení s vyšším obsahom vápna. Toto pozorovanie veľmi dobre súhlasí s poznatkami z praxe, podľa ktorých listnáče vyžadujú na odvarenie na dobrú bieliteľnosť vyšší obsah vápna vo varnej kyseline ako smrek a podľa ktorých tento obsah v prípade varenia smreka môže dosť značne kolísať, bez toho, že by bolo pozorovateľné nejaké zhoršenie bieliteľnosti alebo výťažku.

Keďže teda varenie s nižším obsahom vápna samo osebe nie je príčinou vyššieho obsahu lignínu v smrekovej celulóze a pre varenie chemických celulóz má podľa vyššie uvedeného nesporné výhody, v ďalšej práci sme sa bližšie zaoberali možnosťou použiť takéto varné kyseliny na varenie chemických celulóz zo smrekového dreva. Prirodzene sa vyskytla pritom otázka, čo je vlastne príčinou kondenzácie lignínu, ak nie nízky obsah zásady, ktorý mnoho autorov pokladá za rozhodujúci v tomto smere. O našich zisteniach v tejto otázke podáme zpravu v ďalšom príspevku.

Súhrn

Pri sulfitovom varení je ešte mnoho neúplne vyjasnených otázok, najmä pokiaľ ide o varenie celulózy určenej na chemické spracovanie. Tak nie je dostatočne objasnené, ako sa majú viesť jednotlivé fázy várky, aby sa dosiahlo čo najrovnomernejšie odvarenie pri dobrej bieliteľnosti. Tak isto nie je dostatočne známe, od čoho závisí optimálna výška α -celulózy, pentózanov, straty máčaním, ako aj najpriaznivejšia polydisperzita v nebielenej celulóze.

Na objasnenie týchto otázok sme vykonali pokusy. Skúmali sme priebeh impregnácie drevených štiepok varnou kyselinou, sulfonácie lignínu a rozpúšťania drevnej hmoty v závislosti od teploty, pomeru množstiev dreva a varnej kyseliny, ako aj od zloženia varnej kyseliny.

Zistili sme podstatný vplyv stúpajúcej teploty na rýchlosť impregnácie, určovanej z množstva kyseliny, vsiaknutej do drevených štiepok. Porovnaním rýchlosti nasiaknutia pri teplotách 40, 60, 80, 100 a 120° C sme zistili, že táto rýchlosť stúpa v pomere 1 1,5 6 12 14,5.

Pomer drevo kyselina nemá podstatný vplyv na rýchlosť nasiaknutia, naproti tomu táto rýchlosť sa značne zvyšuje so stúpajúcim obsahom SO₂ a v menšej miere aj s klesajúcim obsahom CaO v kyseline.

Sulfonácia prebieha už aj pri 20° C, jej rýchlosť sa však podstatne mení s teplotou. Relatívna rýchlosť sulfonácie pri uvedených teplotách je 1 7,5 12 24 60. Ide tu však len o priemerný stupeň sulfonácie, lebo aj po najdo-

konalejšom nasiaknutí ostáva vnútro štiepok menej nasulfónované ako povrch. Pomer drevo kyselina nemá znateľný vplyv na priebeh sulfonácie, naproti tomu stúpajúci obsah SO_2 a klesajúci obsah CaO sulfonáciu urýchľujú. Pritom roztok SO_2 vo vode bez CaO má rozdielny účinok v prípade smrekového, bukového a topolového dreva.

Rozpúšťanie drevnej hmoty sa znateľne začína až pri teplote 60°C . Zvýšením teploty zo 100 na 120°C sa rýchlosť prakticky zdvojnásobí. So stúpajúcim množstvom varnej kyseliny v pomere k drevu sa rýchlosť rozpúšťania zvyšuje; tak isto sa zvyšuje aj so stúpajúcou koncentráciou SO_2 a s klesajúcim obsahom CaO .

Polysacharidový a lignínový podiel dreva sa rôzne rozpúšťa s varnou kyselinou rôzneho zloženia. S kyselinou bez zásady sa zo smrekového dreva rozpúšťa viac polysacharidov ako lignínu, z bukového a topolového dreva je tento rozdiel menej zrejmy. Varná kyselina s nižším obsahom CaO v porovnaní s kyselinou s 1% CaO sa pri smrekovom dreva neprejaví nepriaznivo, pokiaľ ide o rozpúšťanie lignínu v pomere k polysacharidom, naproti tomu pri oboch listnáčoch má za následok rozpúšťanie menej lignínu a viac uhľohydrátov.

V ďalšom príspevku budeme sledovať otázku kondenzácie lignínu a otázku dosiahnutia optimálnych konštánt v celulóze po odvarení.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (I)

ИВАН СЛАВИК

Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических соединений, Лаборатория исследования целлюлозы, Братислава

Выводы

В сульфитной варке имеется еще много не объясненных вопросов, именно если рассматривать варку целлюлозы для целей химической обработки. Пока недостаточно ясно, как нужно вести отдельные фазы варки, чтобы достигнуть возможно более равномерной отварки при соблюдений хсрошей белимости. Недостаточно известно, от чего зависимы оптимальное содержание α -целлюлозы, содержание пентозанов, потери от отмачивания, оптимальная полидисперсность в небеленной целлюлозе.

Автором выполнены опыты по объяснению этих вопросов. За этой целлю исследован ход пропитки деревянной щепи варочной кислотой, изучено течение сульфирования лигнина и растворения древесной массы. Исследована зависимость этих процессов от температуры, от отношения количеств дерева и варочной кислоты, от состава варочной кислоты.

Определено существенное влияние повышения температуры на скорость пропитки, которая определялась по количеству кислоты, впитавшейся в деревянную щепу. Сравнение скорости впитывания при температурах 40 , 60 , 80 , 100 и 120° показало, что она увеличивается в отношении 1 $1,5$: 6 12 : $14,5$.

Отношение дерево: кислота не оказывает существенное влияние на скорость пропитки, между тем как рассматриваемая скорость значительно увеличивается

с повышением содержания SO_2 , и — в меньшей степени — с понижением содержания CaO в кислоте.

Сульфирование происходит уже при 20° и его скорость с температурой существенно изменяется. Относительная скорость сульфирования при данных температурах 1 : 7,5 12 : 24 : 60. Получаемая степень сульфирования является средней, так как и после самой совершенной пропитки нутро щепы сульфировано в меньшей степени чем её поверхность.

Отношение дерево: кислота не оказывает заметное влияние на ход сульфирования, но повышением содержания SO_2 и понижением содержания CaO сульфирование ускоряется. При этом раствор SO_2 в воде при отсутствии CaO оказывает разное влияние в случае елового, букового и тополевого дерева.

Растворение древесной массы становится заметным только при температуре 60° . Повышением температуры из 100 до 120° скорость практически удваивается. С повышением количества варочной кислоты, по отношению к количеству дерева, скорость растворения повышается. Тоже самое происходит при повышении концентрации SO_2 и при понижении содержания CaO .

Полисахаридовая и лигниновая часть дерева растворяется разным образом если имеется кислота разного состава. Если имеется кислота не содержащая щелочь, то из елового дерева растворяется больше полисахаридов чем лигнина, из букового и тополевого дерева это различие менее заметно. Варочная кислота с более низким содержанием CaO чем 1% у елового дерева не проявляется неблагоприятно если рассматривать растворение лигнина в отношении к полисахаридам; вопреки этому у обоих сортов лиственного дерева при этих условиях растворяется меньше лигнина и больше углеводов.

Автор намеряет продолжать работу. При этом он будет изучать проблему конденсации лигнина и вопрос достижения оптимальных свойств целлюлозы после её отварки.

Получено в редакции 15-го марта 1954 г.

ÜBER SULFITKOCHUNG VON VISCOSEZELLSTOFF (I)

IVAN SLÁVIK

Laboratorium für Cellulose am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe bei der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Sulfitkochen bestehen noch viele nicht völlig klargestellte Fragen, besonders soweit es die Kochung des Zellstoffes betrifft, welcher für weitere chemische Aufarbeitung bestimmt ist. So ist z. B. noch nicht genügend aufgeklärt, wie sind die einzelnen Phasen der Kochung zu leiten, um eine möglichst gleichmäßige Abkochen bei guter Bleichfähigkeit des Zellstoffes zu erreichen. Ebenso ist noch nicht genügend klargestellt, von welchen Faktoren die optimale Höhe der α -Cellulose, der Pentosane und des Tauchverlustes abhängt, und auch die günstigste Polydispersität des ungebleichten Zellstoffes.

Es wurden Versuche zwecks Aufklärung dieser Fragen durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Verlauf der Imprägnierung der Hackschnitzel mit Kochsäure untersucht, weiters wurde die Sulfonierung des Lignins und der Verlauf der Auflösung der Holzsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Mengenverhältnis des Holzes zur Kochsäure und auch von der Zusammensetzung der Kochsäure verfolgt.

Ein wesentlicher Einfluss der steigender Temperatur auf die Geschwindigkeit der Imprägnierung wurde festgestellt, bestimmt durch die Säuremenge, welche von den Hackschnitzeln aufgenommen wurde. Vergleich der Geschwindigkeit dieser Säureaufnahme bei Temperaturen von 40 , 60 , 80 , 100 und 120°C zeigt ein Ansteigen im Verhältnis 1 1,5 6 12 14,5.

Das Verhältnis Holz Kochsäure hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Imprägnierung, dagegen steigt diese Geschwindigkeit bedeutend mit steigendem SO_2 -Gehalt und in geringerem Masse auch mit fallendem Gehalt an CaO in der Säure.

Die Sulfonierung verläuft schon bei 20°C , ihre Geschwindigkeit ändert sich jedoch wesentlich mit der Temperatur. Die relative Geschwindigkeit der Sulfonierung beträgt bei den oben angeführten Temperaturen 1 7,5 : 12 24 : 60. Es handelt sich hier nur um einen durchschnittlichen Sulfonierungsgrad, denn auch bei noch so gründlicher Durchtränkung mit Säure verbleibt das Innere der Hackschnitzel weniger sulfoniert, als die Oberfläche. Das Verhältnis Holz : Säure hat keinen merklichen Einfluss auf den Verlauf der Sulfonierung, dagegen hat ein steigender Gehalt an SO_2 und ein fallender Gehalt an CaO auf die Sulfonierung eine beschleunigende Wirkung. Dabei hat eine Lösung von SO_2 im Wasser ohne CaO eine unterschiedliche Wirkung im Falle von Fichten-, Buchen- oder Pappelholz.

Die Auflösung der Holzsubstanz beginnt erkennbar erst bei einer Temperatur von 60°C . Durch Erhöhung der Temperatur von 100 auf 120°C verdoppelt sich praktisch die Geschwindigkeit. Mit steigender Menge an Kochsäure im Verhältnis zum Holz erhöht sich die Geschwindigkeit des Lösens der Holzsubstanz, ebenso auch mit steigender Konzentration an SO_2 und mit fallendem Gehalt an CaO.

Der Polysaccharid- und Ligninanteil des Holzes löst sich verschieden in Kochsäure verschiedener Zusammensetzung. Mit Säure ohne Basengehalt lösen sich aus Fichtenholz mehr Polysaccharide als Lignin, bei Buchen- und Pappelholz ist dieser Unterschied weniger augenfällig. Kochsäure mit niedrigerem Gehalt an CaO gegenüber einer Säure mit 1 % CaO wirkt sich bei Fichtenholz nicht ungünstig aus, soweit es sich um das Lösen des Lignins im Verhältnis zu Polysacchariden handelt, hingegen bei den beiden Laubhölzern erfolgt ein geringeres Lösen von Lignin und ein erhöhtes Lösen von Kohlenhydraten.

In Fortsetzung dieser Arbeit wird die Frage der Kondensation des Lignins und der Erreichung optimaler Konstanten des Zellstoffes nach der Abkochung behandelt werden.

In die Redaktion eingelangt den 15. III. 1954

LITERATÚRA

1. Schwalbe G., Lange W., *Papierfabrikant* 26, 238 (1928).
2. Schmidt E., *Jahresber. des Ver. der Zellst. u. Pap. Chem. u. Ing.* 38 (1938); *Papierfabrikant* 36, 565 (1938).
3. Wurz O., *Papierfabrikant* 35, 481 (1937).
4. Eliašberg M. G., *Bumažnaja promyšlennost* 25, č. 3, 6 (1950).
5. Rozenberger N. A., *Bumažnaja promyšlennost* 28, č. 1, 13; 2, 13; č. 3, 14 (1953).

Došlo do redakcie 15. III. 1954